

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-279260  
(P2001-279260A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 1 0 G 29/04		C 1 0 G 29/04	4 G 0 4 0
B 0 1 J 20/06		B 0 1 J 20/06	C 4 G 0 6 6
20/08		20/08	C 4 G 0 6 9
20/10		20/10	C 5 H 0 2 7
20/12		20/12	C
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-96490 (P2000-96490)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000. 3. 31)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 勝野 尚

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 松田 聡

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 齋藤 一仁

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 吉仲 正浩

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ni-Cu系脱硫剤及び燃料電池用水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 石油系炭化水素中の硫黄分を低濃度まで効果的に除去し得る寿命の長い脱硫剤、及び燃料電池用水素の製造方法を提供すること。

【解決手段】 担体に、(A) ニッケル、(B) 銅及び(C) アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持してなるNi-Cu系脱硫剤、及び、上記Ni-Cu系脱硫剤を用いて石油系炭化水素油を脱硫処理したのち、水蒸気改質触媒と接触させる燃料電池用水素の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体に、(A) ニッケル、(B) 銅及び(C) アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持してなるNi-Cu系脱硫剤。

【請求項2】 担体が、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、珪藻土、白土、粘土又は酸化亜鉛から選ばれる少なくとも一種である請求項1記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項3】 アルカリ金属がカリウム及び／又はナトリウムである請求項1又は2に記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項4】 アルカリ土類金属がカルシウム及び／又はマグネシウムである請求項1～3のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項5】 遷移金属がマンガン及び／又は亜鉛である請求項1～4のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項6】 貴金属が白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム及びロジウムの中から選ばれる少なくとも一種である請求項1～5のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項7】 希土類元素がランタン及び／又はセリウムである請求項1～6のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項8】 担体が、Si/Alモル比10以下のシリカーアルミナ担体である請求項1～7のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項9】 ニッケル担持量が、脱硫剤全量に基づき、金属ニッケルとして40～80重量%である請求項1～8のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項10】 銅担持量が、脱硫剤全量に基づき、金属銅として10～50重量%である請求項1～9のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項11】 担持した総金属含有量が70～90重量%で、かつ担体が30～10重量%である請求項1～10のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載のNi-Cu系脱硫剤を用いて石油系炭化水素を脱硫処理したのち、水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【請求項13】 水蒸気改質触媒がルテニウム系触媒である請求項12記載の燃料電池用水素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、Ni-Cu系脱硫剤及び燃料電池用水素の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、石油系炭化水素中の硫黄分を低濃度まで効果的に除去し得る寿命の長いNi-Cu系脱硫剤及び上記脱硫剤を用いて脱硫処理された石油系炭化水素を

水蒸気改質処理して、燃料電池用水素を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油などの炭化水素の使用が研究されている。燃料電池を民生用や自動車用などに利用する場合、上記石油系炭化水素、特に灯油は常温常圧で液状であって、保管及び取扱いが容易である上、ガソリンスタンドや販売店など、供給システムが整備されていることから、水素源として有利である。

【0003】 しかしながら、石油系炭化水素は、メタノールや天然ガス系のものに比べて、硫黄分の含有量が多いという問題がある。この石油系炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素を、改質触媒の存在下に水蒸気改質又は部分酸化改質処理する方法が用いられる。このような改質処理においては、上記改質触媒は、炭化水素中の硫黄分により被毒されるため、触媒寿命の点から、該炭化水素に脱硫処理を施し、硫黄分含有量を、通常0.2重量ppm以下にすることが肝要である。石油系炭化水素の脱硫方法としては、これまで多くの研究がなされており、例えばCo-Mo/アルミナやNi-Mo/アルミナなどの水素化脱硫触媒とZnOなどの硫化水素吸着剤を用い、常圧～5Mpaの圧力下、200～400℃の温度で水素化脱硫する方法が知られている。この方法は、厳しい条件下で水素化脱硫を行い、硫黄分を硫化水素にして除去する方法であり、しかも硫黄分を0.2重量ppm以下にすることは困難であるため、燃料電池用炭化水素の製造に適用しにくい。一方、炭化水素油中の硫黄分を、水素化精製処理を行うことなく、温和な条件で吸着除去し、硫黄分を0.2重量ppm以下にし得る脱硫剤として、ニッケル系吸着剤が開示されている(特公平6-65602号公報、同平7-115842号公報、同平7-115843号公報、特許第2591971号、特開平2-275701号公報、同平2-204301号公報、同平5-70780号公報、同平6-80972号公報、同平6-91173号公報、同6-228570号公報)。また、ニッケル-銅系吸着剤としては、特開平6-315628号公

報に開示されたものが知られている。これらのニッケル系やニッケル-銅系吸着剤は、燃料電池用炭化水素油に対し、脱硫剤として適用するのに有利であるが、いずれも燃料電池用脱硫剤としての寿命面で、実用的なレベルに至っていないのが実状である。特に、ニッケル-銅系吸着剤（特開平6-315628号公報）においては、該公報に記載されている総金属量（総Ni、Cu量）では、硫黄を効果的に脱硫するには不十分である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、石油系炭化水素中の硫黄分を低濃度まで効果的に除去し得る寿命の長い脱硫剤及び上記脱硫剤により脱硫処理された石油系炭化水素を用い、燃料電池用水素を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、担体にニッケルと銅を担持させた触媒に、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持させたものが、石油系炭化水素の脱硫剤として、その目的に適合し得ること、そして上記脱硫剤により脱硫処理された石油系炭化水素を水蒸気改質触媒と接触させることにより、燃料電池用水素が効率よく得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、担体に、(A)ニッケル、(B)銅及び(C)アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持してなるNi-Cu系脱硫剤、及びこのNi-Cu系脱硫剤を用いて石油系炭化水素を脱硫処理したのち、水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法を提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のNi-Cu系脱硫剤は、担体に、(A)ニッケル、(B)銅及び(C)アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持されたものである。ニッケル担持量及び銅担持量は、脱硫剤全量に基づき、それぞれ金属ニッケルとして40～80重量%及び金属銅として10～50重量%の範囲が好ましい。ニッケル担持量あるいは銅担持量が上記範囲より少ないと充分な脱硫性能が発揮されないおそれがあり、一方上記範囲を超えると担体の割合が少なくなって、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。脱硫性能及び機械的強度などを考慮すると、このニッケルのより好ましい担持量は50～70重量%の範囲であり、銅のより好ましい担持量は、15～35重量%の範囲である。

【0007】本発明の脱硫剤においては、第三の金属と

して、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持させる。ここで、アルカリ金属としては、カリウムやナトリウムなどが、アルカリ土類金属としては、カルシウムやマグネシウムなどが、遷移金属としては、マンガンや亜鉛などが、貴金属としては、白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどが、希土類元素としては、ランタンやセリウムなどが好ましく挙げられる。

【0008】上記アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の各々の担体への担持量としては、アルカリ金属の場合1～10重量%、アルカリ土類金属の場合1～10重量%、遷移金属の場合2～10重量%、貴金属の場合0.1～5重量%、希土類元素の場合3～10重量%であることが好ましい。上記第三の金属担持量が上記範囲を逸脱する場合は、十分な脱硫性能が得られない場合がある。これらの金属成分を担持する担体としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、珪藻土、白土、粘土又は酸化亜鉛から選ばれる少なくとも一種が挙げられ、このうち、シリカーアルミナ担体が好ましく、特に、脱硫性能などの点から、Si/A1モル比が10以下のシリカーアルミナ担体が好ましい。

【0009】また、本発明の脱硫剤においては、脱硫性能及び脱硫剤の機械的強度などの点から、担持した総金属含有量が70～90重量%で、かつ担体が30～10重量%の範囲にあるのが好ましい。本発明のNi-Cu系脱硫剤の製造方法としては、上記の性状を有するものが得られる方法であればよく、特に制限はないが、以下に示す本発明の方法に従えば、所望のNi-Cu系脱硫剤を効率よく製造することができる。本発明の方法においては、まず、ニッケル源、銅源及びアルミニウム源を含むpH2以下の酸性の水溶液又は水分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性の水溶液又は水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル及びこれらの水和物などが、銅源としては、例えば塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅及びこれらの水和物などが挙げられる。これらのニッケル源や銅源は、それぞれ単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0010】また、アルミニウム源としては、擬ペーナイト、ペーナイトアルミナ、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、γ-アルミナなどが挙げられる。これらの中で擬ペーナイト、ペーナイトアルミナ及びγ-アルミナが好適である。これらは粉体状、あるいはゾルの形態で用いることができる。また、このアルミニウム源は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。上記ニッケル源及びアルミニウム源を含

む水溶液又は水分散液は、塩酸、硫酸、硝酸などの酸によって、 $\text{pH} 2$ 以下に調整することが必要である。この $\text{pH}$ が2を超えると所望の性能をもつ脱硫剤が得られない。この水溶液又は水分散液における固形分濃度としては特に制限はないが、5～20重量%程度が適当である。

【0011】一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸、及びそれらのナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、特にケイ酸ナトリウム水和物の一種である水ガラスが好適である。このケイ素源の使用量は、該ケイ素源中のケイ素原子と前記アルミニウム源中のアルミニウム原子のモル比 ( $\text{Si}/\text{Al}$ モル比) が、通常10以下になるように選定することが好ましい。

【0012】また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが好ましく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよいが、特に炭酸ナトリウム単独又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの組合わせが好適である。この無機塩基の使用量は、次の工程において、前記 $\text{pH} 2$ 以下の酸性の水溶液又は水分散液と、この塩基性水溶液を混合した場合、混合液が実質上中性から塩基になるように選ぶのが有利である。また、この無機塩基は、全量を該塩基性水溶液の調製に用いてもよいし、あるいは一部を、次の工程における上記酸性の水溶液又は水分散液と塩基性水溶液との混合液に加えてもよい。

【0013】本発明においては、このようにして調製した $\text{pH} 2$ 以下の酸性水溶液又は水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ50～90℃程度に加温したのち、両者を混合する。この混合は、できるだけ早く行うのが好ましい。混合後、必要に応じ、50～90℃に加温された無機塩基を含む水溶液を加えたのち、混合液を50～90℃程度の温度において0.5～3時間程度攪拌し、反応を完結させる。1次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは200～400℃の範囲の温度において焼成することにより、担体上にニッケル及び銅が担持された脱硫剤が得られる。焼成温度が上記範囲を逸脱すると所望の性能をもつ $\text{Ni}-\text{Cu}$ 系脱硫剤が得られにくい。

【0014】また、上記アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の第3成分を担持させる方法としては、これらを、アルカリ金属源、アル

カリ土類金属源、遷移金属源、貴金属源あるいは希土類元素源として、上記ニッケル源、銅源及びアルミニウム源を含む $\text{pH} 2$ 以下の酸性の水溶液又は水分散液に含有させて反応させてもよいし、また、粉体として上記焼成時に存在させて反応させてもよく、更に、これらの溶液を含浸液として担体に担持させてもよく、各金属に応じて適宜選択することができる。これらの方法においては、上記第3成分源の存在量は、前記担体への担持量を満足するような量を適宜選択すればよい。アルカリ金属源、アルカリ土類金属源、遷移金属源、貴金属源あるいは希土類元素源としては、その炭酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等をその担持方法に応じて適宜選択して用いることができる。このようにして得られた本発明の $\text{Ni}-\text{Cu}$ 系脱硫剤は、石油系炭化水素油の硫黄分を低濃度まで効果的に吸着除去することができ、しかも長期間にわたって、その脱硫性能を保持することができる。

【0015】次に、本発明の燃料電池用水素の製造方法について説明する。本発明の燃料電池用水素の製造方法においては、前記 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 系脱硫剤を用いて石油系炭化水素を脱硫処理したのち、水蒸気改質触媒と接触させることにより、燃料電池用水素を製造する。上記石油系炭化水素としては、石油系のLPG、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油などが用いられるが、これらの中で灯油が好ましく、特に硫黄分含有量が80重量ppm以下のJIS1号灯油が好適である。このJIS1号灯油は、原油を常圧蒸留して得た粗灯油を脱硫することにより得られる。該粗灯油は、通常硫黄分が多く、そのままではJIS1号灯油とはならず、硫黄分を低減させる必要がある。この硫黄分を低減させる方法としては、一般に工業的に実施されている水素化精製法で脱硫処理するのが好ましい。この場合、脱硫触媒として、通常ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステンなどの遷移金属を適当な割合で混合したものを金属、酸化物、硫化物などの形態でアルミナを主成分とする担体に担持させたものが用いられる。

【0016】本発明の $\text{Ni}-\text{Cu}$ 系脱硫剤を用いて、石油系炭化水素を脱硫処理する方法としては、例えば以下に示す方法を用いることができる。まず、該 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 系脱硫剤が充填された脱硫塔に、予め水素を供給し、150～400℃程度の温度において、 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 系脱硫剤の還元処理を行う。次に、石油系炭化水素、好ましくは灯油1号を、液相で脱硫塔中を上向き又は下向きの流れで通過させ、温度130～230℃程度、圧力常圧～1MPa・G程度、液時空間速度(LHSV)10 $\text{h}^{-1}$ 以下程度の条件で脱硫処理する。この際、必要により、少量の水素を共存させてもよい。脱硫条件を上記範囲で適当に選択することにより、硫黄分0.2重量ppm以下の石油系炭化水素を得ることができる。

【0017】本発明においては、このようにして脱硫処

理した石油系炭化水素を、水蒸気改質触媒と接触させることにより、水素を製造する。ここで用いられる水蒸気改質触媒としては特に制限はなく、従来炭化水素の水蒸気改質触媒として知られている公知のものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このような水蒸気改質触媒としては、例えば適当な担体に、ニッケルやジルコニウム、あるいはルテニウム、ロジウム、白金などの貴金属を担持したものを挙げることができる。上記担持金属は一種担持させてもよく、二種以上を組み合わせ担持させてもよい。これらの触媒の中で、ルテニウムを担持させたもの（以下、ルテニウム系触媒と称す。）が好ましく、水蒸気改質反応中の炭素析出を抑制する効果大きい。

【0018】このルテニウム系触媒の場合、ルテニウムの担持量は、担体基準で0.05～20重量%の範囲が好ましい。この担持量が0.05重量%未満では水蒸気改質活性が十分に発揮されないおそれがあり、一方20重量%を超えるとその担持量の割には触媒活性の向上効果があり認められず、むしろ経済的に不利となる。触媒活性及び経済性を考慮すると、このルテニウムのより好ましい担持量は0.05～15重量%であり、特に0.1～2重量%の範囲が好ましい。このルテニウムを担持する場合、所望により、他の金属と組み合わせ担持することができる。該他の金属としては、例えばジルコニウム、コバルト、マグネシウムなどが挙げられる。

【0019】一方、担体としては、無機酸化物が好ましく、具体的にはアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア及びこれらの混合物などが挙げられる。これらの中で、特にアルミナ及びジルコニアが好適である。水蒸気改質処理における反応条件としては、水蒸気と石油系炭化水素に由来する炭素との比S/C（モル比）は、通常2～5、好ましくは2～4、より好ましくは2～3の範囲で選定される。S/Cモル比が2未満では水素の生成量が低下するおそれがあり、また5を超えると過剰の水蒸気を必要とし、熱ロスが大きく、水素製造の効率が低下するので好ましくない。

【0020】また、水蒸気改質触媒の入口温度を630℃以下、さらには600℃以下に保って水蒸気改質を行うのが好ましい。入口温度が630℃を超えると炭化水素油の熱分解が促進され、触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、650～800℃の範囲が好ましい。触媒層出口温度が650℃未満では水素の生成量が充分ではないおそれがあり、800℃を超えると反応装置は耐熱材料を必要とする場合があり、経済的に好ましくない。反応圧力は、通常常圧～3 MPa、好ましくは常圧～1 MPaの範囲であり、また、LHSVは、通常0.1～100 h<sup>-1</sup>、好ましくは0.2～50 h<sup>-1</sup>の範囲である。このようにして、燃料電池用

水素を効率よく製造することができる。

#### 【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られた脱硫剤の脱硫性能は、下記の方法に従って評価した。

〈脱硫性能〉脱硫剤15ミリリットルを、内径17mmのステンレス鋼製反応管に充填する。次いで、常圧下、水素気流中にて120℃に昇温し、1時間保持したのち、さらに昇温し、380℃で1時間保持することにより、脱硫剤を活性化する。

【0022】次に、反応管の温度を150℃に保持し、硫黄分濃度65重量ppmのJIS1号灯油を、常圧下、LHSV10 h<sup>-1</sup>で反応管に供給開始する。5時間経過した時点における処理灯油中の硫黄分濃度を分析し、脱硫性能を評価する。なお、使用するJIS1号灯油の蒸留性状は以下のとおりである。

初留温度	: 152℃
10%留出温度	: 169℃
30%留出温度	: 184℃
50%留出温度	: 203℃
70%留出温度	: 224℃
90%留出温度	: 254℃
終点	: 276℃

#### 【0023】実施例1

水500ミリリットルに硝酸ニッケル87.1g及び硝酸銅20.7g及び硝酸亜鉛6.4gを加え、溶解し、これに擬ペーマイト1.8gを加えたのち、1モル/リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH1に調整し、(A)液を調製した。一方、水500ミリリットルに炭酸ナトリウム70.0gを溶解したのち、水ガラス23.4g（Si濃度29重量%）を加え、(B)液を調製した。次に、上記(A)液と(B)液を、それぞれ80℃に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を80℃に保持したまま1時間攪拌した。その後、蒸留水60リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を120℃送風乾燥機にて12時間乾燥し、さらに300℃で1時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体（Si/Alモル比5）に、脱硫剤全量に基づき、Ni51.0重量%、Cu19.8重量%及びZn4.9重量%が担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

【0024】実施例2水500ミリリットルに硝酸ニッケル46.7g、硝酸銅6.5g及び硝酸マンガナン3.6gを加え、溶解し、これに擬ペーマイト0.9gを加えたのち、1モル/リットル濃度の硝酸水溶液10ミリリットルを加え、pH1に調整し、(A)液を調製した。一方、水500ミリリットルに炭酸ナトリウム35.0gを溶解したのち、水ガラス11.7g

(Si濃度29重量%)を加え、(B)液を調製した。以下、実施例1と同様な操作を行うことにより、シリカ-アルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づき、Ni60.2重量%、Cu10.2重量%及びマンガン5.3重量%が担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

#### 【0025】実施例3

水500ミリリットルに硝酸ニッケル49.8g及び硝酸銅10.3gを溶解し、これに擬ペーマイト0.9gを加えたのち、1モル/リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH1に調整し、(A)液を調製した。一方、水500ミリリットルに炭酸ナトリウム33.1gを溶解したのち、水ガラス11.7g(Si濃度29重量%)を加え、(B)液を調製した。次いで両液をそれぞれ80℃に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を80℃に保持したまま1時間攪拌した。その後、蒸留水60リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を120℃送風乾燥機にて12時間乾燥した。次に、このものに炭酸カリウム5gを加えたのち、300℃で1時間焼成することにより、シリカ-アルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づきNi57.1重量%、Cu18.5重量%及びK3.2重量%が担持された脱硫剤が得られた。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

#### 【0026】実施例4

実施例3において、炭酸カリウム10gの代わりに、炭酸水酸化マグネシウム(MgO 45重量%)を加え、300℃で1時間焼成した以外は、実施例3と同様にし、シリカ-アルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づきNi57.1重量%、Cu18.5重量%及びMg3.9重量%が担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

#### 実施例5

実施例3と同様にし、(A)液及び(B)液を調製した。次いで両液をそれぞれ80℃に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を80℃に保持したまま1時間攪拌した。その後、蒸留水60リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を120℃送風機にて12時間乾燥した。次に、塩化白金酸1gを水10ミリリットルに溶解した溶液を、上記乾燥物に含浸させ、これを120℃の送風乾燥機で乾燥したのち、300℃で1時間焼成することにより、シリカ-アルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づきNi57.1重量%、Cu18.5重量%及びPt2.0重量%が担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

#### 【0027】実施例6

水500ミリリットルに硝酸ニッケル44.8g、硝酸銅10.3g及び硝酸ランタン8.5gを加え、溶解し、これに擬ペーマイト0.9gを加えたのち、1モル

/リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH1に調整し、(A)液を調製した。以下、実施例3と同様にし、(B)液を調製したのち、同様な操作を行うことにより、シリカ-アルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づきNi51.8重量%、Cu18.5重量%及びLa7.1重量%が担持された脱硫剤が得られた。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

#### 【0028】比較例1

特開平6-315628号公報に記載の実施例に従って脱硫剤を調製した。水1リットルに硝酸銅58g、硝酸ニッケル69.8g、硝酸亜鉛116.6g及び硝酸アルミニウム60gを加え、溶解して(A)液を調製した。一方、水2リットルに炭酸ナトリウム105gを溶解して(B)液を調製した。次に、上記(A)液に(B)液を攪拌しながら徐々に添加し、pHが7になった時点で(B)液の添加を終了し、そのまま1時間攪拌した。得られた沈殿ケーキを、炭酸水素アンモニウム水溶液により洗浄したのち、生成物を110℃乾燥機にて一昼夜乾燥し、その後、400℃にて1時間焼成することにより、脱硫剤全量に基づき、ZnO46重量%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>11重量%からなる担体に、Ni21重量%及びCu22重量%が担持された脱硫剤が得られた。この脱硫剤の脱硫性能を第1表に示す。

#### 【0029】

#### 【表1】

第1表

	脱 硫 性 能
	5時間脱硫後の灯油中の硫黄分(ppm)
実施例1	4
実施例2	7
実施例3	5
実施例4	4
実施例5	6
実施例6	7
比較例1	50

#### 【0030】実施例7

実施例1で得た脱硫剤15ミリリットルを、内径17mmのステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて120℃に昇温し、1時間保持したのち、さらに昇温し、380℃で1時間保持することにより、脱硫剤を活性化した。次に、反応管の温度を150℃に保持し、前記硫黄分濃度65重量ppmのJIS1号灯油を、常圧下、LHSV2h<sup>-1</sup>で反応管を通過さ

せ、さらに、下流にルテニウム系改質触媒（ルテニウム担持量0.5重量%）20ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。

【0031】改質処理条件は、圧力：大気圧、水蒸気／炭素（S／C）モル比2.5、LHSV：1.5 h<sup>-1</sup>、入口温度：500℃、出口温度：750℃である。その結果、150時間経過後の改質器出口での転化率は100%であった。なお、転化率は、式

転化率（%）＝100×B／A

〔ただし、Aは時間当たりの供給灯油中の全炭素量（モル流量）で、 $A = CO + CO_2 + CH_4 + 2 \times C_2$  留分 +  $3 \times C_3$  留分 +  $4 \times C_4$  留分 +  $5 \times C_5$  留分であり、Bは時間当たりの改質器出口ガス中の全炭素量（モル流量）で  $B = CO + CO_2 + CH_4$  である。〕によって算出した値である。なお、分析はガスクロマトグラフィー

法による。

#### 比較例2

実施例7において、脱硫剤として、比較例1で得たものを用いた以外は、実施例10と同様にして、灯油の脱硫処理及び水蒸気改質処理を行った。その結果、80時間経過後、改質器出口の転化率は100%を下回り、120時間経過後に改質器出口で油滴が確認された。

#### 【0032】

【発明の効果】本発明のNi-Cu系脱硫剤は、石油系炭化水素、特に灯油中の硫黄分を低濃度まで効果的に吸着除去することができ、かつ長時間にわたって良好な脱硫性能を維持することができる。また、この脱硫剤を用いて脱硫処理された石油系炭化水素を水蒸気改質処理することにより、燃料電池用水素を効率よく製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード（参考）
B 01 J 20/14		B 01 J 20/14	
20/16		20/16	
20/18		20/18	E
23/46	3 0 1	23/46	3 0 1 M
23/755		23/76	M
23/76		23/78	M
23/78		23/80	M
23/80		23/89	M
23/889		C 01 B 3/38	
23/89		H 01 M 8/06	G
C 01 B 3/38		B 01 J 23/74	3 2 1 M
H 01 M 8/06		23/84	3 1 1 M

Fターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EB01 EC03

4G066 AA06D AA12B AA13B AA15B  
AA16B AA17B AA20B AA22B  
AA23B AA25B AA27B AA28B  
AA61B AA63B AA64B AA70B  
AB18B CA22 DA09 FA03  
FA18 FA21 FA22

4G069 AA03 AA08 BA01A BA02A  
BA03A BA04A BA05A BA06A  
BA07A BA09A BA10A BB02A  
BB04A BC01A BC02A BC03A  
BC08A BC10B BC29A BC31A  
BC31B BC32A BC33A BC35A  
BC38A BC42A BC42B BC43A  
BC62A BC62B BC65A BC68A  
BC68B BC69A BC70A BC70B  
BC71A BC72A BC75A BC75B  
CC02 CC32 DA05 FA02 FB15  
FC08

5H027 AA02 BA01 BA16 MM09